

B1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-007318

(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 2001-187789

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 21.06.2001

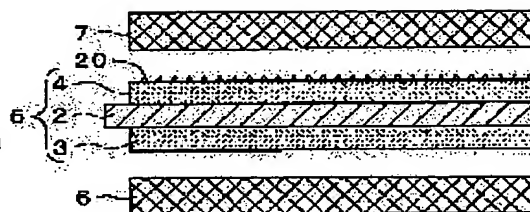
(72)Inventor : AKIKUSA JUN  
HOSHINO KOJI

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve power generating efficiency by making higher the performance of an interface between a current collector and an electrode layer.

**SOLUTION:** In a solid electrolyte fuel cell wherein a fuel electrode layer 3 and an air electrode layer 4 are arranged on both faces of a solid electrolyte layer 2, a fuel electrode current collector 6 and an air electrode current collector 7 are arranged on the outsides of the fuel electrode layer 3 and the air electrode layer 4, and a separator is arranged on the outsides of the fuel electrode current collector 6 and the air electrode current collector 7, a metal powder (such as silver powder) 20 of nonoxidizing properties in an operating atmosphere of the fuel cell is stuck in a dotted manner at least on a contact face with the air electrode current collector 7 of the air electrode layer 4. A part of the metal powder 20 is welded to the air electrode layer 4 by heating.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-7318

(P2003-7318A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 0 1 M 8/02  
8/12H 0 1 M 8/02  
8/12

Y 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2001-187789(P2001-187789)

(22)出願日 平成13年6月21日(2001.6.21)

(71)出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72)発明者 秋草 順

埼玉県さいたま市北袋町1-297 三菱マ  
テリアル株式会社総合研究所情報エレクト  
ロニクス研究所内

(74)代理人 100096862

弁理士 清水 千春 (外1名)

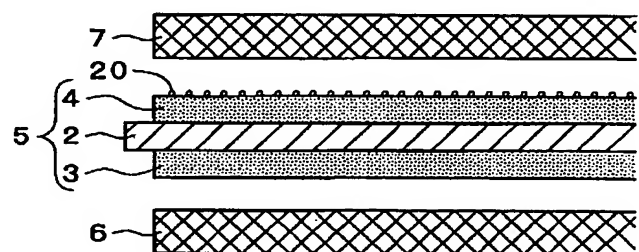
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 集電体と電極層の界面における性能を高めることで、発電効率のアップを図る。

【解決手段】 固体電解質層2の両面に燃料極層3と空気極層4を配置し、燃料極層3と空気極層4の外側に燃料極集電体6と空気極集電体7を配置し、燃料極集電体6と空気極集電体7の外側にセパレータを配置した固体電解質型燃料電池において、少なくとも空気極層4の空気極集電体7との接触表面に、燃料電池の運転雰囲気において非酸化性を有する金属粉(銀粉など)20を点在状態で付着させた。金属粉20は、加熱により一部が空気極層4に溶着している。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質層の両面に燃料極層と酸化剤極層を配置し、燃料極層と酸化剤極層の外側にそれぞれ多孔質クッション材よりなる燃料極集電体と酸化剤極集電体を配置し、燃料極集電体と酸化剤極集電体の外側にセパレータを配置し、これらを圧力をかけて密着積層した固体電解質型燃料電池において、前記燃料極層及び酸化剤極層の2つの電極層のうち少なくとも酸化剤極層の前記集電体との接触表面に、燃料電池の運転雰囲気において非酸化性を有する金属粉を、点在状態で付着させたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

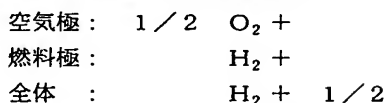
【請求項2】 前記金属粉が、銀、金、白金、パラジウムのうちの一つまたは複数種の金属粉であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記金属粉は、加熱により一部が電極層に溶着していることを特徴とする請求項1または2に記載の固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セパレータと電極層との間に集電体を挟んだ構造の固体電解質型燃料電池



【0005】 固体電解質層は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気を直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な構造となっている。この固体電解質層は、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強い材料から構成する必要がある、かかる要件を満たす材料として、イットリアを添加した安定化ジルコニア (YSZ) が一般的に使用されている。

【0006】 一方、電極である空気極 (カソード) 層と燃料極 (アノード) 層はいずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、700℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬため、金属は不适当であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料、具体的には  $\text{LaMnO}_3$  もしくは  $\text{LaCoO}_3$ 、または、これらの  $\text{La}$  の一部を  $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$  等に置換した固溶体が一般に使用されている。また、燃料極材料は、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  などの金属、或いは  $\text{Ni-YSZ}$ 、 $\text{Co-YSZ}$  などのサーメットが一般的である。

【0007】 固体酸化物型燃料電池には、1000℃前後の高温で作動させる高温作動型のものと、700℃前後の低温で作動させる低温作動型のものがある。低温作動型の固体酸化物型燃料電池は、例えば電解質であるイットリアを添加した安定化ジルコニア (YSZ) の厚さを  $10 \mu\text{m}$  程度まで薄膜化して、電解質の抵抗を低く

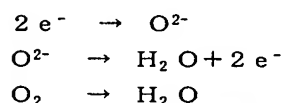
に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化物イオン伝導体からなる固体電解質層を空気極層 (酸化剤極層) と燃料極層との間に挟んだ積層構造を持つ固体電解質型燃料電池は、第三世代の発電用燃料電池として開発が進んでいる。固体電解質型燃料電池では、空気極側に酸素 (空気) が、燃料極側には燃料ガス ( $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  等) が供給される。空気極と燃料極は、ガスが固体電解質との界面に到達することができるように、いずれも多孔質とされている。

【0003】 空気極側に供給された酸素は、空気極層内の気孔を通して固体電解質層との界面近傍に到達し、この部分で、空気極から電子を受け取って酸化物イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) にイオン化される。この酸化物イオンは、燃料極の方向に向かって固体電解質層内を拡散移動する。燃料極との界面近傍に到達した酸化物イオンは、この部分で、燃料ガスと反応して反応生成物 ( $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等) を生じ、燃料極に電子を放出する。

【0004】 燃料に水素を用いた場合の電極反応は次のようになる。



して、低温でも燃料電池として発電するように改良された発電セルを使用する。

【0008】 高温の固体酸化物型燃料電池では、セパレータには、例えばランタンクロマイト ( $\text{LaCrO}_3$ ) 等の電子伝導性を有するセラミックスが用いられるが、低温作動型の固体酸化物燃料電池では、ステンレス等の金属材料を使用することができる。

【0009】 また、固体酸化物型燃料電池の構造には、円筒型、モノリス型、及び平板積層型の3種類が提案されている。それらの構造のうち、低温作動型の固体酸化物型燃料電池には、金属のセパレータを使用できることから、金属のセパレータに形状付与しやすい平板積層型の構造が適している。

【0010】 平板積層型の固体電解質型燃料電池のスタックは、発電セル、集電体、セパレータを交互に積層した構造を持つ。一対のセパレータが発電セルを両面から挟んで、一方は空気極集電体を介して空気極と、他方は燃料極集電体を介して燃料極と接している。燃料集電体には、 $\text{Ni}$  基合金等のスポンジ状の多孔質体を使用することができ、空気極集電体には、 $\text{Ag}$  基合金等の同じくスポンジ状の多孔質体を使用することができる。スポンジ状多孔質体は、集電機能、ガス透過機能、均一ガス拡散機能、クッション機能、熱膨脹差吸収機能等を兼ね備えるので、多機能の集電体材料として適している。

【0011】 セパレータは、発電セル間を電気接続すると共に、発電セルに対してガスを供給する機能を有する

もので、燃料ガスをセパレータ外周面から導入してセパレータの燃料極層に対向する面から吐出させる燃料通路と、酸化剤ガスをセパレータ外周面から導入してセパレータの酸化剤極層に対向する面から吐出させる酸化剤通路とをそれぞれ有している。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来の燃料電池では、電極層とセパレータの間に多孔質クッション材よりなる集電体を配置し、この集電体を介してセパレータから電極層にガスを分配供給しているが、発電効率をアップするために、特に集電体と電極層の界面における性能の向上が一層要求されるようになってきた。

【0013】本発明は、上記事情を考慮し、集電体—電極層間の性能を高めることで、発電効率のアップを図れるようにした固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、固体電解質層の両面に燃料極層と酸化剤極層を配置し、燃料極層と酸化剤極層の外側にそれぞれ多孔質クッション材よりなる燃料極集電体と酸化剤極集電体を配置し、燃料極集電体と酸化剤極集電体の外側にセパレータを配置し、これらを圧力をかけて密着積層した固体電解質型燃料電池において、前記燃料極層及び酸化剤極層の2つの電極層のうち少なくとも酸化剤極層の前記集電体との接触表面に、燃料電池の運転雰囲気において非酸化性を有する金属粉を、点在状態で付着させたことを特徴とする。

【0015】請求項2の発明は、請求項1において、前記金属粉が、銀、金、白金、パラジウムのうちの一つまたは複数種の金属粉であることを特徴とする。

【0016】請求項3の発明は、請求項1または2において、前記金属粉は、加熱により一部が電極層に溶着していることを特徴とする。

【0017】本発明では、少なくとも酸化剤極層の表面上に金属粉（銀粉など）を付着させることで、表面における交換電流密度を上昇させて、電極—集電体間の接触抵抗を低減させて、電池の性能向上を図っている。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基いて説明する。図1は実施形態の固体電解質型燃料電池における固体電解質層と電極層と集電体の積層構造を模式的に拡大して示す断面図である。図2は燃料電池の要部の分解断面図、図3は同要部の分解斜視図である。

【0019】まず、実施形態の固体電解質型燃料電池の全体構成を、図2、図3を用いて説明する。図2において、1は燃料電池スタックである。この燃料電池スタック1は、固体電解質層2の両面に燃料極層3及び空気極層（酸化剤極層）4を配した発電セル（発電部）5と、

燃料極層3の外側の燃料極集電体6と、空気極層4の外側の空気極集電体（酸化剤極集電体）7と、各集電体6、7の外側のセパレータ8とを順番に積層した構造を持つ。

【0020】ここで、固体電解質層2はイットリアを添加した安定化ジルコニア（YSZ）等で構成され、燃料極層3はNi、Co等の金属あるいはNi-YSZ、Co-YSZ等のサーメットで構成され、空気極層4はLaMnO<sub>3</sub>、LaCoO<sub>3</sub>等で構成され、燃料極集電体6はNi基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成され、空気極集電体7はAg基合金等のスポンジ状の多孔質焼結金属板で構成され、セパレータ8はステンレス等で構成されている。

【0021】集電体6、7を構成する多孔質金属板は、次の工程を経ることで作製したものである。工程の順番は、スラリー調製工程→成形工程→発泡工程→乾燥工程→脱脂工程→焼結工程である。

【0022】まず、スラリー調製工程において、金属粉末、有機溶剤（n-ヘキサン等）、界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等）、水溶性樹脂結合剤（ヒドロキシプロピルメチルセルロース等）、可塑剤（グリセリン等）、水、を混ぜて発泡スラリーを調製する。これを成形工程において、ドクターブレード法によりキャリヤシート上に薄板状に成形してグリーンシートを得る。次に発泡工程において、このグリーンシートを高温高湿環境下で、揮発性有機溶剤の蒸気圧及び界面活性剤の起泡性を利用してスポンジ状に発泡させた後、乾燥工程、脱脂工程、焼成工程を経て多孔質金属板を得る。

【0023】この場合、発泡工程において、グリーンシートの内部に発生した気泡は、全方向からほぼ等価な圧力を受けて略球状の形状で成長する。気泡が内部から拡散して大気との界面に近づくと、気泡は、気泡と大気間のスラリーの薄い部分へと成長していき、やがて気泡は破れて、気泡内部の気体は、できた小孔から大気中へ拡散していく。よって、表面に開口した連続気孔を有する多孔質金属板が得られる。

【0024】集電体6、7は、このように作製した3次元骨格構造を有する多孔質金属板を円形にカットすることで構成されている。また、図1に模式的に示すように、前記燃料極層3及び空気極層4の2つの電極層のうち少なくとも空気極層4の空気極集電体7との接触表面には、燃料電池の運転雰囲気において非酸化性を有する金属粉20が、点在状態で付着させられている。

【0025】この場合の金属粉20としては、銀、金、白金、パラジウムのうちの一つまたは複数種の金属粉が用いられている。この金属粉20は、電極層（空気極層4）の表面に単に散布されていてもよいが、脱落防止のために、金属スラリー化されてスクリーン印刷等で表面に塗布された上で、加熱（約900℃）により一部が電

極層に溶着しているのが好ましい。特に、溶かされながら発泡化されて密度の高い状態で、電極層の気孔を塞がないように電極層の表面に溶着しているのが好ましい。

【0026】また、図2、図3に示すように、セパレータ8は、発電セル5間を電気接続すると共に、発電セル5に対してガスを供給する機能を有するもので、燃料ガスをセパレータ8の外周面から導入してセパレータ8の燃料極集電体6に対向する面から吐出させる燃料通路11と、酸化剤ガスをセパレータ8の外周面から導入してセパレータ8の空気極集電体7に対向する面から吐出させる酸化剤通路12とをそれぞれ有している。ただし、両端のセパレータ8(8A、8B)は、いずれかの通路11、12のみを有する。

【0027】一方、図2に示すように、燃料電池スタック1の側方には、各セパレータ8の燃料通路11に接続管13を通して燃料ガスを供給する燃料用マニホールド15と、各セパレータ8の酸化剤通路12に接続管14を通して酸化剤ガスを供給する酸化剤用マニホールド16とが、発電セル5の積層方向に延在して設けられている。

【0028】以上の構成の燃料電池では、少なくとも空気極層4の表面上に金属粉(銀粉など)を点在状態で付着させているので、空気極層4と空気極集電体7の接触界面における交換電流密度を上昇させることができ、同界面の接触抵抗を大幅に低減させることができ、電池の性能向上を図ることができる。

【0029】なお、上述した実施形態では、空気極層4の表面にのみ金属粉を付着させているが、それに加えて、燃料極層3側の表面に金属粉を付着させてもよい。

【0030】また、上述した実施形態では、発電セルの電解質にイットリアを添加した安定化ジルコニア(YS

Z)を用いる固体酸化物型燃料電池を示したが、本発明は、その他の固体酸化物型燃料電池、例えばセリア系電解質、ガレート型電解質を用いる固体酸化物型燃料電池にも適用することができる。

#### 【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、燃料極層と酸化剤極層の2つの電極層のうち少なくとも酸化剤極層の集電体との接触表面に金属粉を点在状態で付着させたので、電極層と集電体の接触界面における接触抵抗を大幅に低減させることができ、一層の発電効率の向上が図れる。この場合、金属粉としては、銀、金、白金、パラジウムのうち一種または複数種を用いることができる。また、金属粉を加熱により電極層に溶着させると脱落の心配がなく、安定した性能の維持が図れる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態の燃料電池における固体電解質層と電極層と集電体の積層構造を模式的に示す拡大断面図である。

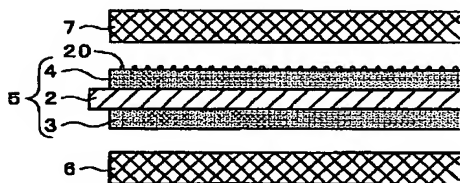
【図2】同燃料電池の要部構成を示す分解断面図である。

【図3】同燃料電池の要部構成を示す分解斜視図である。

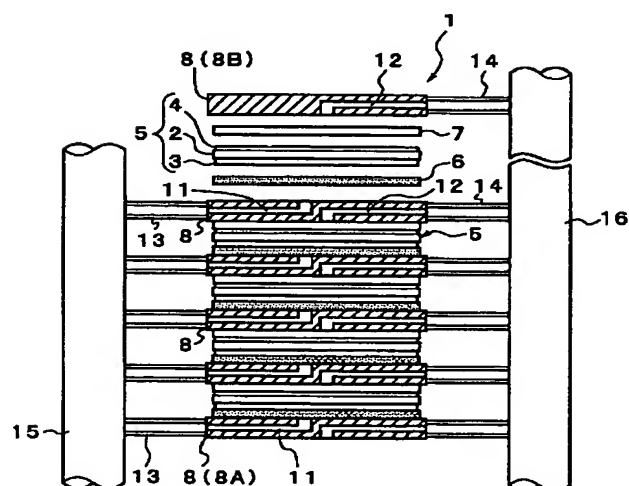
#### 【符号の説明】

- 2 固体電解質層
- 3 燃料極層
- 4 空気極層(酸化剤極層)
- 6 燃料極集電体
- 7 空気極集電体(酸化剤極集電体)
- 8 セパレータ
- 20 金属粉

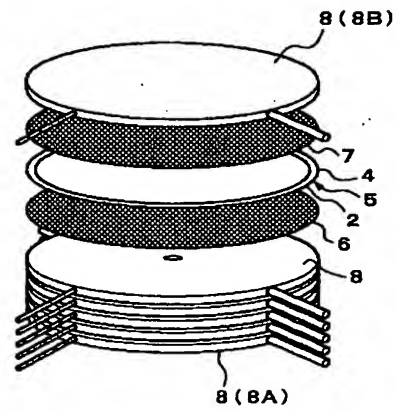
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 星野 孝二  
埼玉県さいたま市北袋町1-297 三菱マ  
テリアル株式会社総合研究所情報エレクト  
ロニクス研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB01 BB02 BB04 CV01  
EE02